

УДК 541.64.532.77

## СИНТЕЗ, ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСТИРОЛОВ

© 1998 г. Е. Ю. Меленевская, Л. В. Виноградова, Л. С. Литвинова,  
Е. Е. Кевер, Л. А. Шибаев, Т. А. Антонова, Е. Н. Быкова, С. И. Кленин, В. Н. Згонник

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.07.97 г.

Принята в печать 04.08.97 г.

Методом анионной полимеризации синтезированы звездообразные полимеры, центром которых служит молекула фуллерена  $C_{60}$ , а лучами – ПС-цепи с заданными значениями ММ. Показана принципиальная возможность регулирования числа лучей путем варьирования мольного соотношения реагентов (полистириллитий : фуллерен) и введением комплексообразующего агента. Получены количественные характеристики подвижности и гидродинамических размеров макромолекул. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами теоретических расчетов гидродинамических радиусов макромолекул со сферически-симметричным распределением векторов ПС-лучей. Проведена оценка степени ветвления методом сравнения коэффициентов диффузии для реальной звездообразной макромолекулы и ее линейного аналога. В растворах обнаружена аномальная зависимость интенсивности светорассеяния от концентрации.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди уже ставших известными методов синтеза фуллеренсодержащих полимеров одним из наиболее перспективных является способ, основанный на реакциях фуллерена  $C_{60}$  с “живущими” полимерами. Существующие сведения об исследованиях этих реакций ограничены результатами пока немногочисленных работ по синтезу фуллеренсодержащих полистиролов (ФПС) [1–5].

Установлено, что ФПС проявляют свойства фотопроводимости [5], электропроводности [6], а также обнаруживают способность к образованию надмолекулярных структур [6]. В своих исследованиях авторы как правило использовали образцы ФПС, представляющие собой смеси гомополистирола и звездообразных ФПС с разным числом лучей. Вполне вероятно, что обнаруженные свойства ФПС определяются присутствием в смеси индивидуальных соединений, структура которых точно не установлена. В связи с этим задача получения модельных ФПС становится особенно актуальной.

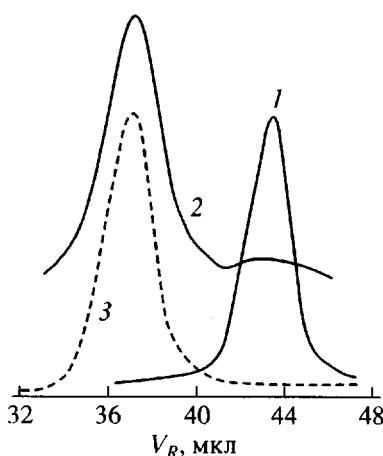
Настоящая работа посвящена поиску возможностей проведения направленного синтеза с целью получения ФПС заданного состава. Особое внимание уделено способу оценки числа лучей в звездообразной макромолекуле. Рассмотрены

также результаты исследования термодеструкции ФПС и особенности их поведения в растворах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители (бензол, толуол) и стирол очищали в соответствии с требованиями, предъявляемыми к анионным системам [7, 8]. Полистириллитий с заданной ММ синтезировали по методике [8]. Фуллерен с содержанием  $C_{60}$  более 98% (данные лаборатории Г.А. Дюжева, ФТИ РАН) очищали от следов влаги в соответствии с методикой [7]. Использовали раствор  $C_{60}$  в толуоле. Реакцию полистириллита с  $C_{60}$  проводили в цельнопаянных вакуумных системах [3].

ВЭЖХ-анализ осуществляли на микроколоночном хроматографе ХЖ-1309 [9, 10] с использованием двух детекторов – рефрактометрического и фотометрического ( $\lambda = 330$  нм). В качестве сорбентов использовали “Сепарон” 100 Å и “Ультрастирогель” 1000 Å. Образцы ФПС фракционировали на колонке с силикагелем КСКГ, используя специально подобранные смеси растворителей. Выделенные фракции анализировали методом ВЭЖХ.



**Рис. 1.** ВЭЖХ-хроматограммы ПС-предшественника (1) и ФПС (2, 3), синтезированных при соотношении полистириллитий :  $C_{60}$  = 8 при рефрактометрическом (2) и фотометрическом детектировании (3). Сорбент ультрастирогель, элюент хлороформ.

Масс-спектрометрический термический анализ (МТА) проводили на масс-спектрометре MX-1320 в соответствии с методикой [11]. Навеску полимера нагревали в вакууме ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Па) со скоростью 5 град/мин. Ионизацию осуществляли пучком электронов низкой энергии (18 ЭВ).

Диффузионно-седиментационный анализ осуществляли с помощью ультрацентрифуги МОМ-3180 и диффузионной установки с поляризационно-интерферометрической системой. Гидродинамические радиусы  $R_H$  оценивали по формуле Стокса-Эйнштейна [12]

$$R_H = kT / 6\pi\eta_0 D_0$$

( $D_0$  – коэффициент диффузии,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\eta_0$  – вязкость растворителя,  $T$  – абсолютная температура), а также использовали эмпирическое соотношение типа уравнения Флори [13]

$$R_H = BT / \sqrt{6}\eta_0 D_0,$$

где  $B$  – универсальная постоянная ( $B = 2.6 \times 10^{-17}$  эрг/град). Значение коэффициентов диффузии вычисляли из наклона линейной зависимости дисперсии диффузионной границы от времени [12].

Инкремент показателя преломления образцов в толуоле  $dn/dc$  определяли из площади диффузионных кривых.

Вязкость растворов полимеров в толуоле определяли в вискозиметре Оствальда. Поступательное трение макромолекул ФПС изучали с помощью поляризационного интерферометра.

Молекулярные массы  $M_{SD}$  определяли по формуле Сvedberga

$$M_{SD} = S_0 RT / D_0 (1 - \bar{V} \rho_0)$$

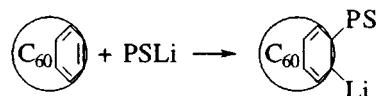
Здесь  $S_0$  – коэффициент седиментации,  $\bar{V}$  – удельный парциальный объем,  $R$  – газовая постоянная,  $\rho_0$  – плотность растворителя.

Исследование светорассеяния проводили с помощью фотогениодиффузометра "Софика" (длина волны падающего вертикально света с  $\lambda = 546$  нм) под углом рассеяния  $\theta = 90^\circ$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез и исследование структуры ФПС

ФПС синтезировали по реакции полистириллития с  $C_{60}$



В настоящей работе были использованы соотношения полистириллития :  $C_{60}$  = 0.25–8.0. Значения ММ полистириллития варьировали от  $1.8 \times 10^3$  до  $5.6 \times 10^3$ . Анализ полученных образцов ФПС проводили методом ВЭЖХ. Сопоставление хроматограмм различных образцов ФПС и сравнение результатов оценки ММ отдельных фракций, выполненной в соответствии с калибровкой по линейным ПС-стандартам, позволили выявить определенную закономерность в качественном составе продуктов реакции. Как правило конечный продукт синтеза является неоднородным по составу, однако в каждом образце ФПС присутствует фракция, ММ которой практически совпадает или несколько превышает ММ ПС-предшественника. Ее количество колеблется от незначительного до сопоставимого с долей основной фракции. Этот основной компонент характеризуется ММ, соответствующей более, чем четырехкратной молекулярной массе ПС-предшественника. Фракции с промежуточными значениями ММ обычно присутствуют в сравнительно небольших количествах. Степень неоднородности продуктов синтеза зависит от ряда факторов. К наиболее важным из них следует отнести соотношение исходных реагентов полистириллитий :  $C_{60}$ , последовательность и скорость их смешения [3, 4], а также наличие в используемой партии фуллерена  $C_{60}$  примеси фуллерена  $C_{70}$  (от 20%) [3, 4]. Последний обладает более высокой реакционной способностью по сравнению с  $C_{60}$  и вызывает образование наряду с указанными выше продуктами заметное количество высокомолекулярной фракции с ММ, во много раз превышающее молекулярную массу ПС-предшественника [4].

Как показали результаты ВЭЖХ-анализа ряда образцов ФПС, при использовании соотношений

полистириллитий :  $C_{60} = 3-8$  и фуллерена  $C_{60}$  высокой степени чистоты (99.5%) образуется полимер, отличающийся достаточно высокой однородностью. На рис. 1 представлены ВЭЖХ-хроматограммы образца ФПС, полученного при соотношении полистириллития :  $C_{60} = 8$  (ММ полистириллита равна  $4.7 \times 10^3$ ). Как следует из этих данных, основным компонентом полимера является продукт, характеризующийся пиковым значением молекулярной массы  $M_p = 20.5 \times 10^3$ , что несколько превышает четырехкратное значение ММ ПС-предшественника. При сопоставлении хроматограмм, полученных с помощью двух детекторов (рефрактометрического и фотометрического, селективного для фуллерена), видно, что полимер практически полностью представлен макромолекулами, содержащими  $C_{60}$  в ковалентно связанным состоянии. В соответствии с калибровкой по линейным ПС-стандартам фуллеренсодержащей фракции этого полимера следует приписать строение, отвечающее формуле  $C_{60}(PS)_nH_n$ , где  $n \geq 4$ .

Поскольку такие макромолекулы имеют звездообразное строение, их гидродинамические размеры должны быть меньше, чем у их линейных аналогов [14]. Учитывая это, можно полагать, что реальная ММ данной фракции должна быть несколько выше оцененной методом ВЭЖХ и, следовательно, значение  $n$  должно быть более четырех. Это следует из полученных нами ранее результатов по оценке гидродинамических радиусов  $R_H$  макромолекул ФПС методом поступательной диффузии [4] и сопоставления экспериментальных данных с теоретическими расчетами для гауссовой звезды с равными лучами [4]. Удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических величин для  $R_H$  наблюдается при значениях  $n = 4-6$ .

В настоящей работе мы предприняли еще одну попытку оценить число ПС-лучей в звездообразном ФПС с помощью методов изотермической диффузии и вискозиметрии. В качестве объекта исследования был выбран ФПС, хроматографические характеристики которого обсуждены выше (рис. 1). Как следует из результатов, представленных в табл. 1, коэффициент диффузии  $D_0$  для ФПС почти на порядок меньше значения  $D_0$ , определенного для  $C_{60}$ , и более чем в 2 раза ниже  $D_0$ , полученного для ПС-предшественника. Расчет гидродинамических радиусов  $R_H$  в соответствии с формулой Стокса при допущении о сферической форме макромолекул показал, что  $R_H$  для ФПС превышает аналогичную характеристику для  $C_{60}$  почти на порядок и в ~2 раза больше  $R_H$  для ПС-предшественника (табл. 1). Значение  $R_H$ , рассчитанное по величине  $D_0$ , было сопоставлено с гидродинамическим радиусом, рассчитанным для модельной звездообразной макромолекулы, где  $C_{60}$  является центром звезды, а каждый ПС-луч (ММ

Таблица 1. Гидродинамические характеристики исходных реагентов в ФПС, полученного при соотношении полистириллитий :  $C_{60} = 8$

Образец	$c \times 10^2$ , г/см <sup>3</sup>	$D_0 \times 10^2$ , см <sup>2</sup> /с	$dn/dc$	$D_0 \eta_0 \times 10^9$ , см <sup>2</sup> П/с	$R_H$ , Å
$C_{60}$	0.05	76	0.26	43	5.1 [26]
ПС	0.07	19	0.07	12	19.5
ФПС	0.06	9.2	0.07	5.1	40
	0.13	9.3	0.06	5.1	40
	0.20	9.2	0.07	5.1	40

полистириллита равна  $4.7 \times 10^3$ ) содержит около шести сегментов Куна длиной  $A = 20$  Å. При допущении, что ПС-лучи располагаются на молекуле  $C_{60}$  сферически-симметрично и находятся в

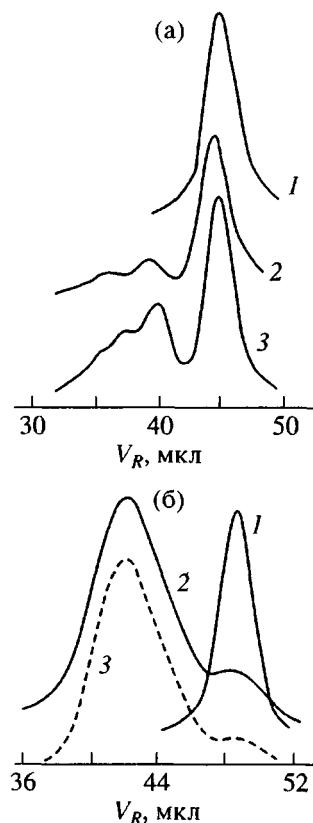


Рис. 2. ВЭЖХ-хроматограммы а : 1 – ПС-предшественник с  $M = 1.7 \times 10^3$ ; 2, 3 – ФПС, синтезированный с использованием соотношений полистириллитий :  $C_{60} = 0.25$  (2) и 0.75 (3); сорбент “Сепарон”, элюент МЭК; б : 1 – ПС-предшественник с  $M = 1.8 \times 10^3$ ; 2, 3 – ФПС, синтезированный способом порционного введения полистириллита при рефрактометрическом (2) и фотометрическом ( $\lambda = 330$  нм) детектировании (3). Сорбент ультрастирогель, элюент хлороформ.

конформации статистического клубка с характерным размером  $\langle h^2 \rangle$

$$\langle h^2 \rangle = NA^2$$

( $N$  – число сегментов Куна в ПС-цепи), расчет  $R_H$  приводит к значению  $\sim 54$  Å, которое хорошо коррелирует с экспериментальной величиной  $R_H = 40$  Å (табл. 1). Из этого следует, что форма реальных макромолекул ФПС действительно близка к сферической.

Используя данное обстоятельство, мы сочли возможным провести оценку числа ветвлений (лучей) методом сравнения коэффициентов диффузии звездообразной макромолекулы ФПС ( $D_0^{\text{ФПС}}$ ) и линейной макромолекулы гомо-ПС ( $D_0^{\text{ПС}}$ ) с равными ММ.

Молекулярная масса исследуемого полимера  $M_{D\eta}$  была оценена по известной зависимости

$$M_{D\eta} = (A_0 T / D_0 \eta_0)^3 100 / [\eta],$$

где характеристическая вязкость ФПС  $[\eta] = 0.097$  дL/g, коэффициент диффузии ФПС  $D_0^{\text{ФПС}} = 9.2 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с (табл. 1), гидродинамический инвариант  $A_0 = 2.9 \times 10^{-10}$  эрг/град моль<sup>1/3</sup> [15], вязкость растворителя  $\eta_0 = 0.59$  сП при  $T = 298$  К. Оценка  $M_{D\eta}$  ФПС привела к значению, равному  $45 \times 10^3$ . Коэффициент поступательной диффузии линейной ПС-макромолекулы с такой же массой был рассчитан по формуле [12]

$$D_0^{\text{ПС}} = 1.66 \times 10^{-4} M^{-0.51}$$

При использовании известного отношения [15]

$$D_0^{\text{ФПС}} / D_0^{\text{ПС}} = n^{0.5} (\sqrt{2} - 1 + (2 - \sqrt{2})/n),$$

где  $n$  – число ветвлений, было оценено число лучей в макромолекуле ФПС. Оно составило величину, близкую к  $n = 7$ . С учетом литературных данных, свидетельствующих о преимущественном присоединении к молекуле фуллерена  $C_{60}$  четного числа углеводородных радикалов [16], и результатов хроматографической оценки числа ПС-лучей ( $n \geq 4$ ) наиболее вероятной структурой исследуемого образца ФПС можно считать  $C_{60}(\text{PS})_6\text{H}_6$ .

Общая хроматографическая картина изменяется при использовании соотношения исходных реагентов ниже эквимольного. Как следует из хроматограмм, представленных на рис. 2, даже при соотношении полистириллитий :  $C_{60} = 0.25$  и  $0.75$  (ММ полистириллития  $5.2 \times 10^3$ ) кроме основного продукта состава 1 : 1 образуются заметные количества продуктов с ММ, превышающих молекулярную массу ПС-предшественника в  $\sim 2.3$  и 4 раза. Образование таких фракций ранее нами

было отмечено и в случае использования соотношения полистириллитий :  $C_{60} = 1$  [3, 4]. Эти данные и результаты предшествующих опытов указывают на склонность  $C_{60}$  к образованию продуктов с максимальным числом присоединенных ПС-цепей.

С целью получения ФПС с малым числом присоединенных цепей ( $n = 1-2$ ) мы попытались использовать метод дробного (порционного) введения литийорганического агента в раствор  $C_{60}$ , успешно зарекомендовавший себя при синтезе модельных соединений  $C_{60}$  с изопропиллитием состава 1 : 1 [17, 18]. Полистириллитий вводили последовательно четырьмя равными порциями. Конечное соотношение полистириллитий :  $C_{60}$  составляло 2 (ММ полистириллития  $1.8 \times 10^3$ ). По данным ВЭЖХ, продукт синтеза в качестве основного компонента содержал полимер состава, близкого к  $C_{60}(\text{PS})_4\text{H}_4$  ( $M_p = 6.2 \times 10^3$ ) (рис. 2). В смеси также присутствовал компонент  $C_{60}(\text{PS})_n\text{H}$  и, возможно, некоторое количество ПС-предшественника. Как следует из полученных результатов, и в данном случае преимущественно образуется продукт с числом присоединенных ПС-цепей, превышающих заданное. Мы полагаем, что после первичных актов присоединения происходит увеличение реакционной способности молекулы фуллерена, по сравнению с активностью свободного  $C_{60}$ . Это обусловлено нарушением общей π-электронной системы  $C_{60}$  при образовании ковалентных связей и возникновением на фуллерене центров с повышенной активностью. Реакционноспособные соединения такого типа, образующиеся при взаимодействии  $C_{60}$  с изопропиллитием, обладают низкой растворимостью в ароматических растворителях. Вследствие этого они образуют осадок и выбывают из реакции, а с каждой новой порцией литийалкила реагирует находящийся в растворе свободный фуллерен. Напротив, при синтезе ФПС гомогенность сохраняется на протяжении всего времени эксперимента, поэтому преимущество оказывается на стороне наиболее активных компонентов системы  $C_{60}(\text{PS})_n\text{H}_n$ .

Мы попытались понизить активность агентов, участвующих в реакции, введением в систему сильного комплексообразующего агента – тетраметилэтилендиамина (ТМЭД). Похожий прием был использован в работе DeSimone и др. [2], которые провели реакцию между полистириллитием и  $C_{60}$  в среде ТГФ. Как известно, ТМЭД обеспечивает дезагрегацию ассоциатов (полистириллитий)<sub>2</sub> и одновременно образует комплексы полистириллитий : ТМЭД = 1 : 1 [19]. Последние имеют природу ионной пары контактного типа и обладают существенно более низкой реакционной способностью по сравнению с активностью мономерной незакомплексованной формы полистириллития [19]. Мы

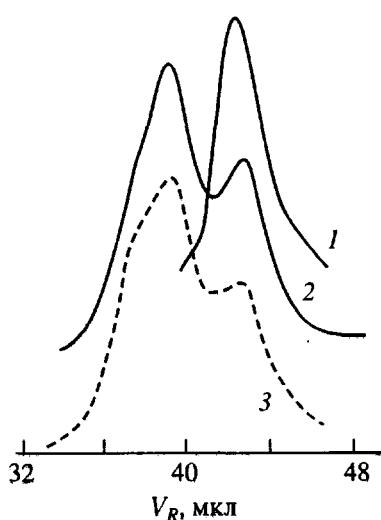


Рис. 3. ВЭЖХ-хроматограммы ПС-предшественника (1) и ФПС (2, 3), синтезированного в присутствии ТМЭД (полистириллитий :  $C_{60} = 2$ ) при рефрактометрическом (2) и фотометрическом ( $\lambda = 330$  нм) детектировании (3). Сорбент ультрастирогель, элюент хлороформ.

предполагали также осуществить частичное экранирование вакансий на молекулах как свободного, так и ковалентно связанного с ПС-цепями фуллерена за счет взаимодействия  $\pi$ -электронной системы фуллерена с  $p$ -электронами атомов азота ТМЭД. При использовании ТМЭД в качестве добавки к раствору полистириллития (ТМЭД : полистириллитий :  $C_{60} = 2 : 2 : 1$ , ММ полистириллития  $5.6 \times 10^3$ ) при синтезе ФПС был получен продукт с основными компонентами, характеризующимися значениями  $M_p = 5.8 \times 10^3$  и  $12.5 \times 10^3$  (рис. 3). Последние значения превышают ММ ПС-предшественника в ~2 раза. При допущении,

что структура этих полимеров не слишком отличается от линейной, им можно приписать состав, соответствующий формулам  $C_{60}(PS)_2H_2$  и  $C_{60}(PS)H$  соответственно (рис. 3).

### Термодеструкция ФПС

Два наиболее однородных по составу образца ФПС, основными компонентами которых являются соединения  $C_{60}(PS)_6H_6$  (ММ полистириллития  $4.7 \times 10^3$ ) и  $C_{60}(PS)_4H_4$  (ММ полистириллития  $1.8 \times 10^3$ ) соответственно были изучены методом МТА. Параллельно исследованию были подвергнуты и исходные образцы ПС-предшественника.

Ранее нами уже было отмечено понижение термостабильности ФПС по сравнению с гомополистиролами при исследовании их методом массспектрометрии [20]. В настоящей работе мы использовали метод МТА, позволяющий не только более детально исследовать механизм термодеструкции ФПС, но и изучить особенности химического строения макромолекул, а также оценить энергетику связей в структурах, которые можно отнести к числу дефектных. Отметим, что результаты анализа обоих образцов ФПС оказались очень близки. Мы не обнаружили заметной зависимости характера термодеструкции от числа ПС-цепей, присоединенных к молекуле  $C_{60}$ , и от значения ММ отдельной ПС-цепи. В связи с этим в работе приведены данные только для образца  $C_{60}(PS)_6H_6$  и соответствующего ему гомополистирола. Как следует из анализа масс-термограмм (рис. 4), началом термодеструкции гомополистирола можно считать температуру  $T_0 = 320^\circ\text{C}$ ; максимальной скорости выделения газообразных продуктов соответствует температура  $T_{\max} = 415^\circ\text{C}$ . Основными продуктами термодеструкции являются фрагментарные ионы с массами

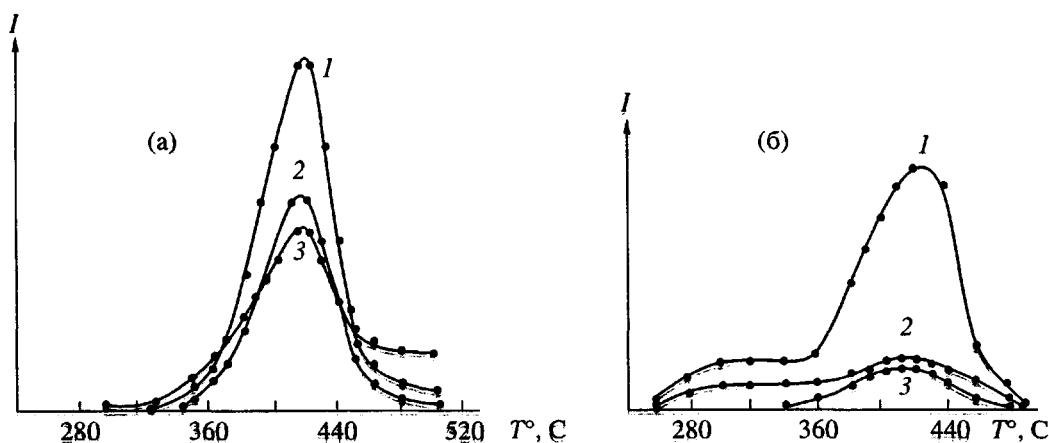


Рис. 4. Масс-термограммы ПС-предшественника с  $M = 4.7 \times 10^3$  (а) и ФПС, синтезированного при соотношении полистириллитий :  $C_{60} = 8$  (б). Выход фрагментарных ионов с  $M = 104$  (1), 78 (2) и 91 (3).

Таблица 2. Гидродинамические характеристики фракционированного ФПС и исходных реагентов

Образец	$D_0 \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$S_0 \times 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$R_H$ , Å [12]	$R_{HD}$ , Å [13]	$M_w \times 10^{-3}$ (LS)	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$M_p \times 10^{-3}$ (ВЭЖХ)
C <sub>60</sub>	73.0	—	5.35	7.47	—	—	—
ПС	36.3	—	10.74	15.75	—	1.4	1.8
Фракция 1	15.8	1.96	24.7	35.8	85	13.6	12.5
Фракция 2	14.3	2.27	27.3	39.5	80	16.6	14.0
Фракция 3	14.6	2.24	26.7	38.7	115	17.6	15.5

$M$  (в порядке убывания интенсивности соответствующих максимумов): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH=CH<sub>2</sub>,  $M = 104$ ; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,  $M = 78$  и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>,  $M = 91$ . Преобладающим процессом термодеструкции гомополистирола является деполимеризация.

Термодеструкция ФПС отличается от таковой для гомополистирола понижением значения  $T_0$ : появление продуктов наблюдается уже при 260°C. В соответствии с известной корреляцией [21] понижение термостабильности на 50–60° связано с наличием в полимерных структурах связи, энергия разрыва которой на 21 кДж/моль ниже, чем у связи С—С основной цепи ПС. Энергия последней по литературным данным составляет ~272 кДж/моль [22]. Таким образом, энергия слабой связи в ФПС может быть оценена в ~250 кДж/моль. В низкотемпературной области масс-термограммы ФПС присутствует еще один пик с  $T_{\max} = 300^\circ\text{C}$ , где отмечен выход фрагментарных ионов с  $M = 104$  и 78. Продукт  $M = 91$  практически не обнаруживается. Как правило присутствие низкотемпературных пиков связано с разрывом наиболее слабых связей в цепях полимера и фрагментацией образующихся при этом макрорадикалов. Очевидно, что к слабым связям в ФПС следует отнести связи C<sub>60</sub>—PS. Действительно, такие связи являются  $\beta$ -связями как по отношению к связи C=C фенильного кольца звена ПС-цепи, так и к связи C=C шестичленного цикла в молекуле C<sub>60</sub>. В соответствии с литературными данными [21], связи C—C, занимающее  $\beta$ -положение по отношению к концевой связи C=C имеют энергию разрыва на ~40 кДж/моль меньше, чем у связи C—C основной цепи.

К числу других особенностей термодеструкции ФПС следует отнести изменение соотношения количеств выделяющихся фрагментарных ионов. Так, в случае гомополистирола доля молекулярного иона с  $M = 104$  (мономера) составляет менее половины от всего количества продуктов. При термодеструкции ФПС доля мономера равна не менее 2/3 от суммарного количества ионов. Такое преимущество деполимеризации перед другими процессами фрагментации можно объяс-

нить тем, что макрорадикал, образующийся при разрыве связи C<sub>60</sub>—PS, находится в сфере влияния C<sub>60</sub>. Последний, как известно [23], является сильным электроноакцептором. Вероятно, деполимеризующийся макрорадикал преимущественно захватывается молекулой C<sub>60</sub> и в меньшей степени участвует в других процессах диспропорционирования и рекомбинации.

## ПОВЕДЕНИЕ ФПС В РАСТВОРАХ

Поведение ФПС в растворах было нами изучено на примере образца, синтезированного при использовании фуллерена, содержащего кроме C<sub>60</sub> 25% C<sub>70</sub>. ФПС представлял собой смесь звездообразного полимера с шестью лучами (более 60%), полимера с одним лучом и ПС-предшественника с  $M = 1.8 \times 10^3$  (данные ВЭЖХ). Образец был подвергнут фракционированию. Из нескольких выделенных фракций были отобраны три, которые практически не содержали компонентов с исходной ММ, в том числе и гомополистирол. По данным ВЭЖХ, две фракции имели значения  $M_p = 12.5 \times 10^3$  (фракция 1) и  $14 \times 10^3$  (фракция 2). Третья фракция имела бимодальное распределение с  $M_p = 15.5 \times 10^3$  и  $24 \times 10^3$  для низко- и высокомолекулярного компонентов соответственно. Эти фракции были изучены методами поступательной диффузии, седиментации и светорассеяния. Результаты седиментационно-диффузионного анализа основных фракций ФПС представлены в табл. 2. Как видно, гидродинамические радиусы ФПС  $R_H$  существенно превышают аналогичные характеристики для фуллерена и ПС-предшественника. Значения  $M_{SD}$ , определенные методами поступательной диффузии и седиментации, хорошо согласуются с  $M_p$ , оцененными методом ВЭЖХ, хотя и несколько превышают значения  $M_p$ . Последнее, как было рассмотрено выше, связано с погрешностью оценки ММ по удерживаемому объему  $V_R$  при использовании калибровки по линейным ПС-стандартам.

При исследовании этих объектов методом светорассеяния обнаружено их аномальное поведение в растворах. Для каждой фракции на кривой зависимости величины обратной интенсивности светорассеяния  $cH/J$  ( $H$  – константа Дебая) от концентраций с отмечен излом в области концентраций 0.04–0.05 г/дл (рис. 5). Экстраполяция участка каждой кривой к нулевой концентрации для области концентраций ниже 0.04 г/дл приводит к значениям  $M_w(LS) = 85 \times 10^3$ ,  $80 \times 10^3$  и  $115 \times 10^3$  для фракций 1, 2 и 3 соответственно. В области более высоких концентраций (0.04–0.10 г/дл) угол наклона кривых резко увеличивается (рис. 5). Экстраполяция этого участка кривой приводит к значениям  $M_w(LS) = \infty$ . Подобный необычный ход концентрационной зависимости светорассеяния был ранее отмечен для полиакрилонитрила и полиамидокислот [24, 25], однако излом на кривой наблюдали для концентраций на порядок выше, чем в данном случае. Такое аномальное поведение может быть обусловлено способностью ФПС образовывать флюктуационные ассоциативные образования. Очевидно, фактор упорядоченности увеличивается при переходе в область более высоких концентраций. Отсутствие заметного изменения  $J$  при разбавлении раствора в области концентраций 0.05–0.10 г/дл указывает на аномально сильное межмолекулярное взаимодействие, ограничивающее флюктуационную подвижность макромолекул [24]. Можно предположить, что в этой области концентраций рассеяние света происходит от некоего континуума, что позволяет предполагать наличие в растворе элементов структуры.

В разбавленных растворах ход концентрационной зависимости имеет тот же характер, что и для гомополистирола в "хорошем" растворителе, однако абсолютные значения  $M_w(LS)$  оказываются в ~6 раз выше величин  $M_{SD}$ , оцененных гидродинамическими методами и ВЭЖХ ( $M_p$ ). Очевидно, что и в разбавленных растворах (ниже 0.04 г/дл) макромолекулы существуют в виде ассоциативных образований, разрушение которых происходит в динамических условиях (седиментация, диффузия, эксклюзионный режим хроматографии). Эффект структурирования растворов, по-видимому, следует приписать действию фрагментов фуллерена, служащих центрами звездообразных ФПС. Природа этого необычного явления пока не может быть объяснена с позиций существующих представлений о полимерных ассоциатах и заслуживает специального исследования.

Авторы выражают благодарность сотрудникам физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета Е.И. Рюмцеву и А.Б. Мельникову за оказанную помощь в работе.

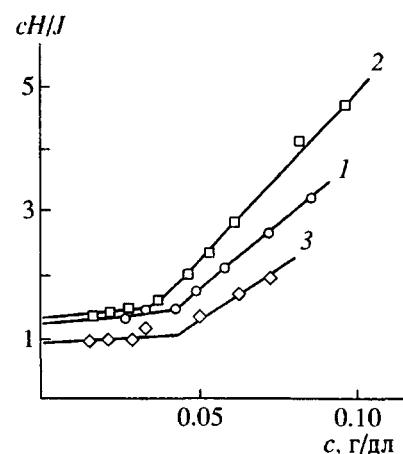


Рис. 5. Зависимость величины обратной интенсивности светорассеяния  $cH/J$  от концентрации с растворов фракций ФПС 1 (1), 2 (2) и 3 (3). Растворитель толуол.

Работа выполнена в рамках Межрегиональной научно-технической программы России "Фуллерены и атомные кластеры".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Samulski H.T., DeSimone J.M., Hunt M.O., Menceloglu Y., Jarnagin R.C., York G.A., Labat K.B., Wang H. // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 1153.
- Wignall G.D., Affholter K.A., Bunic G.J., Hunt M.O., Ir. Menceloglu Y.Z., DeSimone J.M., Samulski H.T. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 6000.
- Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 203.
- Згонник В.Н., Быкова Е.Н., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Киппер А.И., Терентьева И.В., Новоселова А.В., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 964.
- Wang Ch., Pan B., Fu Sh., Jiang K., Chen H., Wang M. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 3783.
- Алешин А.Н., Бирюлин Ю.Ф., Виноградова Л.В., Згонник В.Н., Макарова Т.Л., Меленевская Е.Ю., Миронков Н.Б., Михеев В.П. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. № 23. С. 64.
- Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 1. С. 99.
- Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Калниньш К.К. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 869.
- Беленький Б.Г., Готлиб В.А., Кевер Е.Е. // Научное приборостроение. Л.: Наука, 1991. Т. 1 № 1. С. 9.
- Alexandrov M.L., Belenkii B.G., Gotlib V.A., Kever J.J. // Macromol. Sep. 1992. V. 4. P. 385.
- Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Федорова Л.А., Кленин С.И., Барановская И.А., Ерусалимский Б.Л. //

- Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. Т. 37. № 11. С. 1874.
12. Tsvetkov V.N. // Rigid-chain Polymers. Hydrodynamic and Optical Properties in Solutions. New York; London: Consultant Bureau. 1989. Ch. 4.1. P. 134.
  13. Цветков В.Н., Кленин С.И. // Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. С. 1393.
  14. Mays J.W., Hadjichristidis N. // J. Appl. Polym. Sci. Symp. 1992. V. 51. P. 55.
  15. Stockmayer H., Fixman M. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1953. V. 57. № 2. P. 333.
  16. Bausch J.W., Surya Prakash G.K., Olah G.A., Tse D.S., Lorents D.C., Bae Y.K., Malhotra R. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 3205.
  17. Rashirin B.S., Starukhin A.N., Chugreev A.V., Nelson D.K., Grushko Yu. S., Kolesnik S.N., Zgonnik V.N., Vinogradova L.V. // Mol. Mat. 1996. V. 7. P. 221.
  18. Rashirin B.S., Starukchin A.N., Chugreev A.V., Nelson D.K., Grushko Yu.S., Kolesnik S.N., Zgonnik V.N., Vinogradova L.V., Fedorova L.A. // Phys. Solid. State. 1996. V. 38. № 3. P. 552.
  19. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Денисов В.М., Долинская Э.Р., Калниныш К.К. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2008.
  20. Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 4. С. 73.
  21. Kashiwagi T., Juoha A., Brovn J.E., Hatada K., Kitayama, Masusta E. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 21.
  22. Mita I. // Aspect of Degradation and Stabilization of Polymers / Ed. by Jellinek H.H.G. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier, 1978. Ch. 6. P. 247.
  23. Tayler J., Walton D. // Nature. 1993. V. 363. P. 685.
  24. Дьяконова Н.В., Михайлова Н.В., Склизкова В.П., Барановская И.А., Баклагина Ю.Г., Кудрявцев В.В., Сидорович А.В., Эскин В.Е., Котон М.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2382.
  25. Polotskaya G.A., Kuznetsov Yu. P., Ulianova N.N., Belonowskaya G.P. // Acta Polymerica. 1986. V. 37. № 2. P. 83.
  26. Мельников А.Б., Лезов А.В., Рюмцев Е.И. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 958.

## Synthesis, Thermal Degradation, and Solution Behavior of Star-Shaped Fullerene-containing Polystyrenes

**E. Yu. Melenevskaya, L. V. Vinogradova, L. S. Litvinova, E. E. Kever,  
L. A. Shibaev, T. A. Antonova, E. N. Bykova, S. I. Klenin, and V. N. Zgonnik**

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Abstract**—Star-shaped polymers with C<sub>60</sub> fullerene as a core and polystyrene chains with preset molecular masses as arms were synthesized by anionic polymerization. It was shown that it is possible to regulate the number of arms by varying the molar ratio of reagents (polystyryllithium : fullerene) and introducing a complex-forming agent. The quantitative data on the mobility and hydrodynamic sizes of macromolecules were obtained. The experimental results are compared with the calculated data on the hydrodynamic radii of macromolecules with spherically-symmetric distribution of the vectors of polystyrene arms. The degree of branching was estimated by comparison of the diffusion coefficients for the real star-shaped macromolecule and its linear analog. It was discovered that the intensity of light scattering plotted versus concentration in solutions shows an abnormal pattern.